Mittheilung aus dem anorganischen Laboratorium
der Königl. Technischen Hochschule zu Charlottenburg.

Das Atomgewicht des Jods¹⁾;

von P. Köthner und E. Aeuer.

(Eingelaufen am 18. November 1904.)

Kurz nachdem unsere Untersuchung über das Atomgewicht des Jods im Druck vorlag, veröffentlichte G. P. Baxter seine Revision of the atomic weight of iodine²⁾). Diese Arbeit gab uns aus den unten angeführten Gründen Veranlassung, die Resultate aus unseren Versuchsdaten neu zu berechnen und die Erfahrungen Baxter's mit den unsrigen zu combiniren.

Dabei haben sich nun Thatsachen ergeben, welche vielleicht ein allgemeines Interesse in Anspruch nehmen.

Es handelt sich nämlich um das angebliche neue Halogen im Jod, welches Stas³⁾ anzunehmen geneigt war, sobald der von ihm ermittelte Werth als unrichtig erkannt werden sollte.

Dieser Fall ist eingetreten; die neueren Bestimmungen führen übereinstimmend zu einem anderen Werthe, und über die Ursache dieser Abweichung herrscht noch Dunkel.

Wir konnten feststellen, dass ausfallendes Jodsilber eine constante Menge Silbernitrat hartnäckig festhält, welche nur durch Ammoniak zu entfernen ist⁴⁾). Damit liesse sich also wohl der niedrigere Werth von Stas erklären in den Fällen, wo Stas das Jodsilber wirklich aus einer Lösung von *salpetersaurem* Silber gefällt hatte; unverständlich bleibt, dass ihn

¹⁾ Anhang zu unserer gleichlautenden Arbeit, diese Annalen **337**, 1—47 (1904).

²⁾ Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences, Vol. XL, Nr. 8, October 1904.

³⁾ Oeuvres complètes, part I, 582.

⁴⁾ loc. cit. Seite 30.

auch die mittelst *schwefelsaurem* Silber ausgeführten Bestimmungen, sowie die vollständige Analyse von jodsaurem Silber zu demselben niedrigen Werthe führten.

Deshalb gaben wir der Vermuthung Raum, dass in dem Stas'schen Jodsilber nicht eine Verunreinigung durch *salpetersaures* Silber, sondern durch ein fremdes an Silber gebundenes *Halogen* mit dem Atomgewicht circa 62 anzunehmen sei⁵⁾.

Dem widerspricht aber andererseits unsere eigene Arbeit; denn ein nach Stas gereinigtes Jod, welches also das fremde Halogen enthalten haben musste, ergab, mit Silber auf trockenem Wege vereinigt, keineswegs Stas's Werth⁶⁾. Nimmt man aber mit Richards an, dass das problematische Halogen ein höheres Atomgewicht besitzt als Jod, so wäre es ja denkbar, dass dieses unter den von uns gewählten Bedingungen der Vereinigung von Jod und Silber keine beständige bzw. noch keine Verbindung mit Silber liefert.

Baxter hat nun versucht, dieses Elementes von höherem Atomgewicht als Jod habhaft zu werden⁷⁾, indem er verschiedene Fractionen von Jod herstellte durch viermalige Wiederholung der Ueberführung von Jod mit Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff und nachfolgende Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat. Er führte dann mit diesen Fractionen Synthesen von Jodsilber auf nassem Wege durch, gelangte aber immer zu demselben Werthe für Jod. Daraus schliesst er, dass im Jod sicher *kein* neues Element enthalten ist⁸⁾.

Dieser Schluss ist u. E. nicht zwingend; zum mindesten konnte Baxter's Arbeitsweise über ein Element mit *niedrigerem* Atomgewicht als Jod keinen Aufschluss geben. Schon Ladenburg⁹⁾ erkannte, dass Ammoniak aus dem Jodsilber etwas

⁵⁾ loc. cit. Seite 47.

⁶⁾ loc. cit. Seite 36 ff.

⁷⁾ loc. cit. Seite 422.

⁸⁾ loc. cit. Seite 428.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, [2] 1256 und 2280 (1902).

entfernt, das erniedrigend auf das Atomgewicht einwirkt; diese Thatsache konnten wir bestätigen und erkannten, dass Ammoniak das denkbar günstigste Reinigungsmittel für Jodsilber darstellt, weil es sowohl Chlorsilber (und Bromsilber) und Silbernitrat, als auch jenes unbekannte Halogen, falls es existiren sollte, entfernt; denn Analysen von beliebig gewonnenem Jodsilber ergeben, sobald dieses mit Ammoniak behandelt war, sehr constant den höheren Werth für Jod. Wenn man nun erfährt, dass Baxter¹⁰⁾ Jodsilber stets aus stark *ammoniakalischer* Lösung fällt und zwar mit Jodammonium, so erkennt man leicht, dass er immer zu demselben Resultate kommen musste, wie verschiedenartig auch sein Jod bzw. Jodammonium aus den verschiedenen Fractionen sein mochte. Lässt man nämlich die Möglichkeit zu, dass in einer dieser Fractionen ein fremdes Halogen enthalten war, so musste dieses als Silberhalogenid durch das Ammoniak in Lösung gehalten werden. Was Baxter wog, war also immer *reines* Jodsilber.

Somit können seine Analysen nicht als bindender Beweis für die Nichtexistenz eines fremden Halogens im Jod dienen.

Jedenfalls ist es der Mühe werth, die Ammoniakauszüge von Jodsilber zu untersuchen; diese Arbeit ist von uns bereits begonnen worden.

Baxter hat ferner das Atomgewicht aus dem Verhältniss Silber zu Jod ermittelt; auch hier fällt er Jodsilber aus ammoniakalischer Lösung und gelangt — wie zu erwarten — in guter Uebereinstimmung mit seinen anderen Synthesen zu dem höheren Werthe.

Nunmehr werden wir die Gründe entwickeln, welche uns zwangen, alle von uns gefundenen Werthe für das Atomgewicht des Jods aus den Versuchsdaten neu zu berechnen.

Die dritte Serie der Bestimmungen Baxter's umfasst Analysen, welche nach Ladenburg's Methode durch Ueberführen von Jodsilber in Chlorsilber ausgeführt wurden; als Mittelwerth

¹⁰⁾ loc. cit. Seite 423.

aus sechs Bestimmungen ergab sich das Atomgewicht zu 126,015 [126,975, $O = 16$]; dadurch werden die Resultate seiner anderen Serien: 126,013 [126,973] und 126,017 [126,977] vollkommen bestätigt.

Unsere Analysen nach Ladenburg's Methode führten dagegen zu einem nicht unbeträchtlich niedrigeren Werthe; das Mittel aus unseren neun Bestimmungen war 125,976 [126,936]. Unsere *Synthesen* aber ergaben 126,004 [126,964] und 126,018 [126,978], Zahlen, welche mit Baxter's Werthen genügend übereinstimmen.

Die Ursache des constant niedrigeren Werthes aus den Analysen war uns räthselhaft, da wir die möglichen Fehler der Methode und der Arbeitsweise alle berücksichtigt zu haben meinten. Deshalb sprachen wir die Vermuthung aus, dass die Beziehung auf das Atomgewicht des Chlors vielleicht eine Erklärung abgeben könnte¹¹⁾. *Diese Annahme hat sich nun glänzend bestätigt*; denn Baxter theilt in seiner Arbeit mit¹²⁾, dass Richards und Wells eine noch nicht veröffentlichte *Revision des Atomgewichts von Chlor* ausgeführt haben, welche statt des bisher angenommenen Werthes 35,18 [35,45]: **35,199** [35,467] ergibt.

Legt man diese Zahl der Berechnung zu Grunde, so ergibt sich aus unseren Analysen für Jod im Mittel: 126,004 [126,964], also identisch mit dem Resultate unserer Synthese auf trockenem Wege.

Und wenn man in Baxter's Analysen das Atomgewicht des Jods auf das *alte* Atomgewicht des Chlors bezieht, so findet man dieselbe starke Abweichung wie wir von den Werthen derjenigen Bestimmungen, welche sich nur auf das Atomgewicht von Silber beziehen. Dass also das Verhältniss Silber zu Chlor ebenfalls erheblich anders ist, als es Stas gefunden hatte, erscheint auf Grund dieser Thatsachen nicht mehr unmöglich.

¹¹⁾ loc. cit. Seite 45.

¹²⁾ loc. cit. Seite 434.

Damit unsere Zahlen mit denen Baxter's vollkommen vergleichbar werden, benutzten wir bei der Neuberechnung dieselben Constanten:

$$\text{Silber} = 107,114 \text{ (107,930), Chlor} = 35,199 \text{ (35,467).}$$

Die Dichte von geschmolzenem Jodsilber hat Baxter neu bestimmt¹³⁾ zu 5,674, die Dichte des Chlorsilbers wurde neuerdings von Richards und Stull¹⁴⁾ zu 5,62 gefunden. Daraus ergibt sich, dass zwecks Reduction auf den luftleeren Raum bei Anwendung von Messinggewichten zu jedem Gramm Jodsilber 0,071 mg, zu jedem Gramm Chlorsilber 0,073 mg addirt werden müssen. Unter Zugrundelegung dieser Constanten fanden wir folgende Werthe¹⁵⁾ (siehe die Tabelle auf Seite 367).

Somit sind folgende Werthe vergleichbar:

		H = 1	O = 16
Mittel unserer 9 Bestimmungen	(Fehler $\pm 0,005$):	126,004	126,964
Mittel aus Baxter's 6 Bestimmungen	(Fehler $\pm 0,005$):	126,015	126,975
Mittel aus Ladenburg's 3 „	(Fehler $\pm 0,003$):	126,028	126,988

Ladenburg's Werth haben wir aus seinen Versuchsdaten unter Zugrundelegung des neuen Atomgewichts von Chlor und der oben angegebenen Werthe für die Vacuumcorrection berechnet; die Einzelwerthe sind für O = 16: 126,985, 126,989, 126,991.

Baxter rechnet ebenfalls Ladenburg's Zahl um, aber nicht direct aus den Analysendaten; er ging dabei von der irrigen Annahme aus, dass Ladenburg Chlor = 35,456 (O = 16) als den üblichen Werth angenommen habe; tatsächlich setzt dieser aber Chlor = 35,45 in Rechnung. So

¹³⁾ loc. cit. Seite 426.

¹⁴⁾ loc. cit. Seite 434.

¹⁵⁾ Bei der Umrechnung auf die andere Basis der Atomgewichte hatten wir in unserer Hauptarbeit (loc. cit.) Sauerstoff = 15,88 gesetzt; nach dem Urtheil der internationalen Atomgewichtscommission ist aber 15,879 der wahrscheinlichere Werth; diesen haben wir jetzt benutzt.

Analysen von Jodsilber	Gewicht von Jodsilber		Gewicht von Chlorsilber		Verhältniss AgI : AgCl	Atomgewicht von Jod	
	in Luft	im luft-leer. Raum	in Luft	im luft-leer. Raum		H = 1	O = 16
1) Aus neutraler Lösung gefällt (käufliches Jodkalium, reines Silbernitrat); 24 Stunden mit Ammoniak geschüttelt:	24,878 89	24,880 66	15,188 03	15,189 14	1,638 055 8	126,002	126,962
	10,246 26	10,246 99	6,255 18	6,255 64	1,638 036 2	125,999	126,960
	12,569 31	12,570 20	7,673 33	7,673 89	1,638 048 3	126,001	126,961
	25,186 89	25,188 68	15,375 66	15,376 78	1,638 098 3	126,008	126,968 ¹⁰⁾
2) Wie 1 gewonnen, mit HJ abgeraucht, mit NH ₃ geschüttelt:	9,619 38	9,620 06	5,872 42	5,872 85	1,638 056 6	126,002	126,962
3) Aus Jodäthyl mit Silberlösung, 24 Stunden mit NH ₃ geschüttelt:	12,266 83	12,267 70	7,488 46	7,489 01	1,638 093 4	126,008	126,968
4) Aus chlorfreier Jodwasserstoffsäure mit Silberlösung gefällt:	22,605 00	22,606 60	13,799 55	13,800 56	1,638 092 8	126,007	126,968
5) Durch directe Vereinigung der Elemente gewonnen:	20,984 52	20,986 01	12,810 66	12,811 60	1,638 048 0	126,001	126,961
	22,475 07	22,476 67	13,720 19	13,721 19	1,638 099 0	126,008	126,969
					Mittel:	126,004	126,964

¹⁰⁾ Diese Analyse fügen wir hier neu ein, sie ist bei der Abfassung unserer Hauptarbeit übersehen worden.

kommt es, dass Baxter einen mit dem seinigen übereinstimmenden Werth berechnet, nämlich 126,018 (126,978). Die Werthe stimmen aber in Wahrheit nicht überein, und die allmählich ansteigenden Zahlen der obigen Tabelle geben ein interessantes Bild von der Sicherheit, mit der die Analysenfehler vermieden wurden. Wenn sich nämlich etwas Chlorsilber durch Verflüchtigung der Wägung entzieht, so wird das Atomgewicht fehlerhaft erhöht. Wir haben nun experimentell bewiesen¹⁷⁾, dass Chlorsilber zumal im Moment der Bildung aus Jodsilber in nicht zu vernachlässigender Weise flüchtig ist und wählten deshalb einen Apparat, der jede Spur verflüchtigtes Chlorsilber der Wägung zugänglich machte. Unser Werth ist der niedrigste. Baxter zieht diese Thatsache ebenfalls in Betracht und glaubt Verluste vollkommen vermieden zu haben durch Einlegen einer durchlochten Porzellanplatte in den Rosetiegel; aber er benutzt eben doch einen Tiegel, der nicht völlig verschliessbar ist. Sein Werth ist etwas höher als der unsrige. Ladenburg führt die Umsetzung in einem Rosetiegel ohne die erwähnte Vorsichtsmaassregel aus und findet naturgemäss den höchsten Werth.

Wir kommen daher zu dem Schluss, dass bei einer nach dieser Methode ausgeführten Atomgewichtsbestimmung der niedrigste Werth der wahrscheinlichste ist. An der geringen Abweichung von den stets etwas höher gefundenen Syntheseresultaten ist vielleicht immer noch das Atomgewicht des Chlors schuld.

Schliesslich sahen wir uns auch genöthigt, unsere Synthesen neu zu berechnen, wiederum im Interesse einer besseren Vergleichbarkeit der Resultate.

Baxter wählt für die Vacuumcorrection des Silbers — 0,031 mg pro Gramm Silber, während wir — 0,028 mg angenommen hatten.

¹⁷⁾ loc. cit. Seite 6.

*Synthese auf trockenem Wege durch directe Vereinigung der Elemente*¹⁸⁾.

11,375 76 g Silber gaben 24,755 15 Jodsilber.

11,375 41 g Silber (Vac.) gaben 24,756 91 Jodsilber (Vac.).

Atomgewicht: 126,004 [126,964 für O = 16].

Dieser Werth stimmt nunmehr genau überein mit dem Mittelwerthe aus unseren Analysen.

*Synthese durch Fällen von chlorfreier Jodwasserstoffsäure mit Silberlösung*¹⁹⁾:

34,518 86 g Silber gaben 75,122 19 g Jodsilber.

34,517 79 g Silber (Vac.) gaben 75,127 52 g Jodsilber (Vac.).

Atomgewicht: 126,018 [126,978 für O = 16].

Baxter's Synthesen Silber zu Jodsilber ergaben, dass das Atomgewicht wenig höher liegt als 126,013 [126,973], seine Synthesen Silber zu Jod führten zu dem Werthe 126,017 [126,977].

Diese Zahlen bestätigen das Resultat unserer Discussion in der Hauptarbeit, dass der höhere Werth

126,02 [126,98 für O = 16]

der *wahrscheinlichste* ist.

Das *Mittel aus allen (41) Bestimmungen* Scott's, Ladenburg's, Baxter's und den unsrigen ist, wenn jede Bestimmung gleich bewerthet wird:

126,010 [126,970 für O = 16].

¹⁸⁾ loc. cit. Seite 36.

¹⁹⁾ loc. cit. Seite 31.